

Docket No. 1232-5055

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Koichi SATA et al.

Group Art Unit: TBA

Serial No.: 10/457,193

Examiner: TBA

Filed: June 9, 2003

For: DECOLORABLE INK, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING APPARATUS

RECEIVED
AUG 18 2003
TC 1700

CLAIM TO CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35 U.S.C. §119 and 37 C.F.R. §1.55, applicant(s) claim(s) the benefit of the following prior application(s):

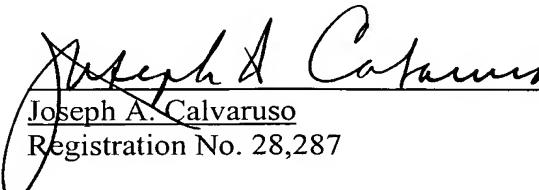
Application(s) filed in: JAPAN
In the name of: Canon Kabushiki Kaisha
Serial No.: 2002/174,356
Filing Date: June 14, 2002

Pursuant to the Claim to Priority, applicant(s) submit(s) a duly certified copy of said foreign application.

Respectfully submitted,
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.

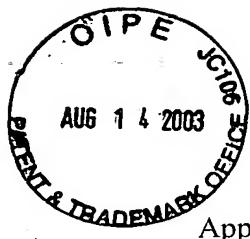
Dated: August 11, 2003

By:


Joseph A. Calvaruso
Registration No. 28,287

Correspondence Address:

MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.
345 Park Avenue
New York, NY 10154-0053
(212) 758-4800 Telephone
(212) 751-6849 Facsimile



1755
Docket No. 1232-5055

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Koichi SATA et al.

Group Art Unit: TBA

Serial No.: 10/457,193

Examiner: TBA

Filed: June 9, 2003

For: DECOLORABLE INK, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING APPARATUS

RECEIVED
AUG 18 2003
TC 1700

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. §1.8(a))

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313

Sir:

I hereby certify that the attached:

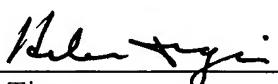
1. Claim to Convention Priority
2. Certified copy of priority document
3. Return Receipt Postcard

along with any paper(s) referred to as being attached or enclosed and this Certificate of Mailing are being deposited with the United States Postal Service on date shown below with sufficient postage as first-class mail in an envelope addressed to the: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313.

Respectfully submitted,
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.

Dated: August 19, 2003

By:


Helen Tiger

Correspondence Address:

MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.
345 Park Avenue
New York, NY 10154-0053
(212) 758-4800 Telephone
(212) 751-6849 Facsimile

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

CT-017323 US
rah

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月14日

出願番号

Application Number:

特願2002-174356

[ST.10/C]:

[JP2002-174356]

出願人

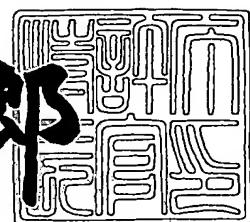
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2003年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3051376

【書類名】 特許願
【整理番号】 4663074
【提出日】 平成14年 6月14日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明の名称】 消色インク、被記録媒体、画像形成方法及び画像形成装置
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 佐藤 公一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 中澤 郁郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 須田 栄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 池上 正幸
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 消色インク、被記録媒体、画像形成方法及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 刺激応答性を有するブロックポリマー、消色可能色材及び溶媒を含有することを特徴とする消色インク。

【請求項2】 前記消色可能色材が固体粒状である請求項1記載の消色インク。

【請求項3】 前記刺激応答性は、熱応答性または溶剤応答性である請求項1または2記載の消色インク。

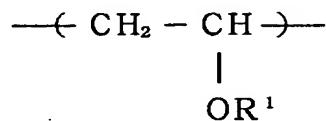
【請求項4】 前記消色可能色材がロイコ染料である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の消色インク。

【請求項5】 前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有する請求項1乃至4のいずれかの項に記載の消色インク。

【請求項6】 前記ポリビニルエーテル繰り返し単位構造が、以下の一般式(1)で表わされる請求項1乃至5のいずれかの項に記載の消色インク。

【化1】

一般式(1)



[式中、R¹は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyrまたは-(CH(R²)-CH(R³)-O)₁-R⁴もしくは-(CH₂)_m-(O)_n-R⁴から選ばれ、芳香族環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。またR²、R³はそれぞれ独立に水素原子もしくはCH₃である。R⁴は水素原子、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、P

h - Ph, Ph - Pyr, -CHO, -CO - CH = CH₂, -CO - C(CH₃) = CH₂ からなり、R⁴ が水素原子以外の場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。】

【請求項7】 前記インクがインクジェット記録用インクである請求項1乃至6のいずれかの項に記載の消色インク。

【請求項8】 インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法において、前記インクが請求項1乃至7のいずれかの項に記載の消色インクを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 請求項8または9に記載の画像形成方法に用いる画像形成装置。

【請求項11】 請求項1乃至7のいずれかの項に記載の消色インクにより情報が記録された被記録媒体。

【請求項12】 請求項11に記載の被記録媒体を刺激により消色する画像消去方法。

【請求項13】 請求項12に記載の画像消去方法に用いる画像消去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種プリンティングプロセスに使用することができる、消色インクに関するものである。特に本発明は、インクジェット記録に好ましく利用されうる画像形成材料の消色インク、それらを用いた画像形成方法、画像形成装置、画像消去方法、画像消去装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、

近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めている。一方その反面オフィスや家庭におけるそうした印刷技術が広がるにつれ、そこで排出される紙ごみの量は非常に増大している。機密文書も多いため単純にリサイクルもしにくく焼却されて資源の消費量の増大が懸念されているのも一方では事実である。こうした状況下、紙のリユース技術として、消色トナーや消色インクといった技術が検討されている（例えば日本画像学会第50回技術講習会資料 50頁）。しかしながらなお多くの改善が求められているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑み、各種プリンティングプロセスに使用することができる、良好な消色インクを提供しようとするものである。特に本発明は、インクジエット記録に好ましく利用されうる画像形成材料の消色インク、それらを用いた画像形成方法、画像形成装置、画像消去方法、画像消去装置を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは銳意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第一の発明は、刺激応答性を有するブロックポリマー、消色可能な色材及び溶媒を含有することを特徴とする消色インクである。

【0005】

前記消色可能な色材が固体粒状であるのが好ましい。

前記刺激応答性は、熱応答性または溶剤応答性であるのが好ましい。

前記消色可能な色材がロイコ染料であるのが好ましい。

前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有するのが好ましい。

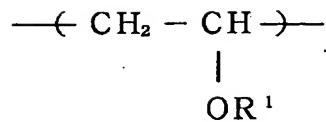
【0006】

前記ポリビニルエーテル繰り返し単位構造が、以下の一般式（1）で表わされる構造が好ましい。

【0007】

【化2】

一般式 (1)



【0008】

[式中、R¹ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyrr、Ph-Ph、Ph-Pyrr または - (CH(R²))₁ - R⁴ もしくは - (CH₂)_m - (O)_n - R⁴ から選ばれ、芳香族環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。またR²、R³ はそれぞれ独立に水素原子もしくはCH₃ である。R⁴ は水素原子、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyrr、Ph-Ph、Ph-Pyrr、-CHO、-CO-CH=CH₂、-CO-C(CH₃)=CH₂ からなり、R⁴ が水素原子以外の場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Br と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。]

前記インクがインクジェット記録用インクであるのが好ましい。

【0009】

本発明の第二の発明は、インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法において、前記インクが上記の消色インクを使用することを特徴とする画像形成方法である。

インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出するのが好ましい。

【0010】

本発明の第三の発明は、上記の画像形成方法に用いる画像形成装置である。

本発明の第四の発明は、上記の消色インクにより情報が記録された被記録媒体

である。

本発明の第五の発明は、上記の被記録媒体を刺激により消色する画像消去方法である。

本発明の第五の発明は、上記の画像消去方法に用いる画像消去装置である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の第1の発明は、刺激応答性を有するブロックポリマー、消色可能色材及び溶媒を含有することを特徴とする消色可能なインクである。代表的には本発明のインクは以下のように使用することができる。本発明のインクを被記録媒体上に画像形成すると色のついた画像が形成される。この被記録媒体に何らかの刺激を与えるとこの刺激に本発明中に含まれるブロックポリマーが応答して消色可能な色材が消色物質と接触し消色する。この結果被記録媒体は再利用可能な状態に戻る。本発明においては刺激応答性を有するブロックポリマーが特徴的に用いられる。ブロックポリマーは高分子ミセル構造を形成しやすく、その中心部に例えば顔料のような固体粒状物質を包摂することが可能である。本発明においては消色可能な色材が包摂もしくは吸着していることが好ましい。また、溶媒は水、有機溶媒を使用することが可能であるが、水を使用することが環境面を配慮すると好ましい。

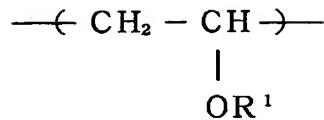
【0012】

本発明で好ましく用いられる刺激応答性を有するブロックポリマーは、ポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有することが好ましい。具体的には、前記ポリビニルエーテル繰り返し単位構造が、以下の一般式（1）で表わされる構造であることが好ましい。

【0013】

【化3】

一般式 (1)



【0014】

[式中、 R^1 は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、 Ph 、 Pyr 、 $\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $\text{Ph}-\text{Pyr}$ または $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_1-\text{R}^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^4$ から選ばれ、芳香族環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 I は1から18の整数から選ばれ、 m は1から36の整数から選ばれ、 n は0または1である。また R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子もしくは CH_3 である。 R^4 は水素原子、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、 Ph 、 Pyr 、 $\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ からなり、 R^4 が水素原子以外の場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基または F 、 Cl 、 Br と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。]

【0015】

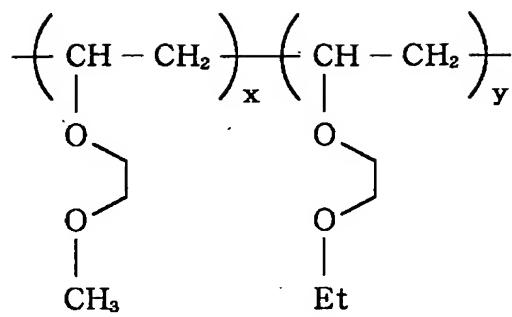
$-\text{Ph}$ はフェニル基、 $-\text{Pyr}$ はピリジル基、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ はビフェニル基、および $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ はピリジルフェニル基を表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフェニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

【0016】

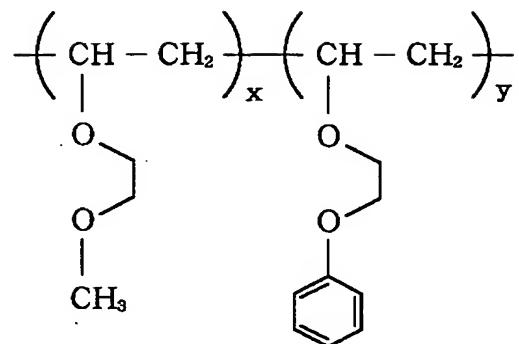
ポリビニルエーテルの主鎖構造は非常に柔軟な性質を有しているため、刺激に対する応答性が良好である。刺激応答性のポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有するブロックポリマーの具体例は以下の構造のものが挙げられる。

【0017】

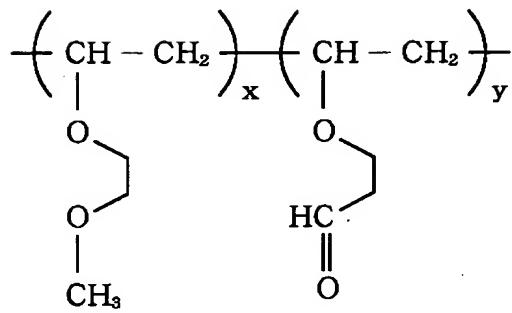
【化4】



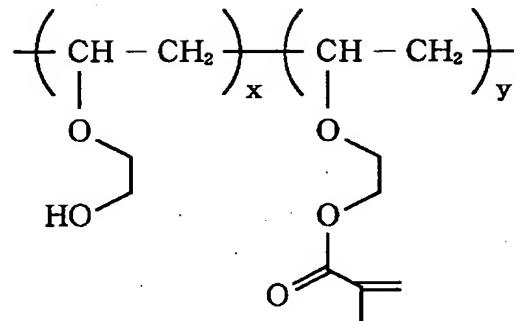
(II - a)



(II - b)



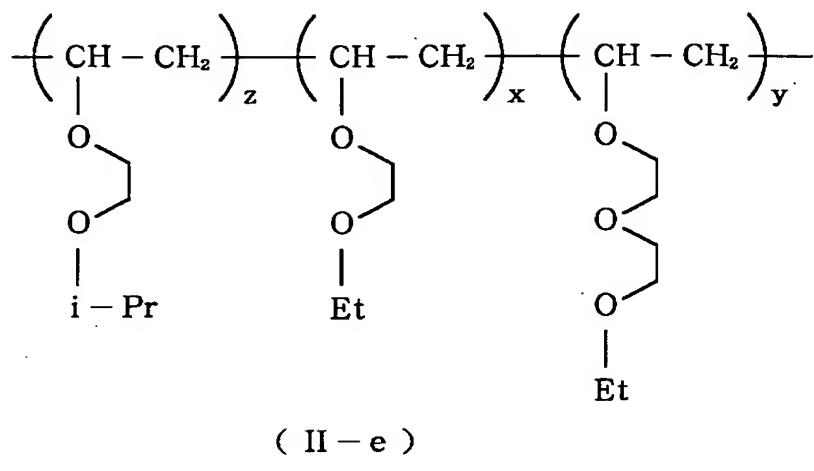
(II - c)



(II - d)

【0018】

【化5】



【0019】

ただし前記ポリビニルエーテル主鎖構造からなるブロックポリマーは、高分子鎖の100%がポリビニルエーテルであることに限定はされず、10mol%以上のポリビニルエーテル主鎖を持っていればよい。10mol%未満ではその柔軟な高分子特性が充分でない場合がある。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I₂系、HCl/SnCl₄系等で行うこともできる。

【0020】

本発明に用いられるブロックポリマーの数分子量は、100以上10,000、000以下が好ましく、さらに好ましくは1,000以上1,000,000

以下である。100未満では高分子としての立体効果がない場合があり、100,000,000を越える場合、粘性が大きくなりすぎる場合が多い。

【0021】

本発明のブロックポリマーは、種々の刺激に対してその状態（特性）を変化させることができる。例えば、状態の変化としてはゾル状態からゲル状態への相変化、溶液状態から固体状態への相変化、化学構造の変化などを挙げることができる。また、本発明では、刺激は温度の変化、電場の印加、紫外線、可視光線、赤外線のような光（電磁波）への暴露、組成物のpHの変化、化学物質の添加、組成物の濃度変化などを挙げることができる。本明細書で刺激応答性とは、上記のような刺激に対して本発明の組成物がその性質を変化することを意味する。すなわち、刺激応答性とは、電磁波への暴露、電場印加、温度変化、pH変化、化学物質の添加、組成物の濃度変化など、組成物へ刺激を付与することにより、この刺激（環境変化）に応じて組成物の形状や物性が著しく変化することを意味する。性質の変化は本発明の組成物の使用目的に応じて種々選択することができる。

【0022】

その第一は、温度変化に対するものであり、温度変化の範囲が、組成物の相転移温度の前後に渡る範囲である。さらに、本発明の組成物では、刺激応答性が電磁波への暴露に対するものであり、電磁波の波長範囲が100から800nmであることが好ましい。また、本発明のインクでは、刺激応答性が組成物のpH変化に対するものであり、pH変化の範囲がpH3からpH12の範囲であることが好ましい。さらに本発明の刺激応答性にはインクの濃度の変化に対するものがある。この刺激の例としては、組成物の溶媒が蒸発または吸収されることにより、または組成物中の溶解されたポリマーの濃度を変化することにより組成物の濃度が変化するような場合を挙げることができる。このような刺激では、前記濃度の変化は、前記インクが相転移起こす濃度の前後に渡る範囲であることが好ましい。さらには、ある種の化学物質を添加することで反応又は物理変化を起し、増粘したり、凝集したりといった刺激応答性もれいとしてあげることができる。本発明ではこれら刺激が少なくとも2種以上組合わさってもよい。

【0023】

本発明に用いられる消色可能色材であるが、溶解状態、溶融状態、固体状態いずれでも使用することができるが、溶媒への分散性を考えると微粒子状の固体粒状であることが好ましい。また、消色可能色材としては様々なも物質が使用可能であるが、生産性が高く、入手も容易なロイコ染料が好ましく用いられる。ロイコ染料の消色顕色メカニズムには様々なパターンがある。熱で消色顕色するもの、酸アルカリで消色顕色するもの、消色顕色剤により消色顕色するもの等挙げられるが、熱、溶剤で消色顕色するものが容易性から好ましく用いられる。前記ブロックポリマーの刺激応答性もこのロイコ染料に対する刺激と協調していることが好ましい。好ましい設定としては、ブロックポリマーが刺激に応答してロイコ染料の包摶を解き、そのときに周辺に消色剤が存在しているという設定が挙げられる。

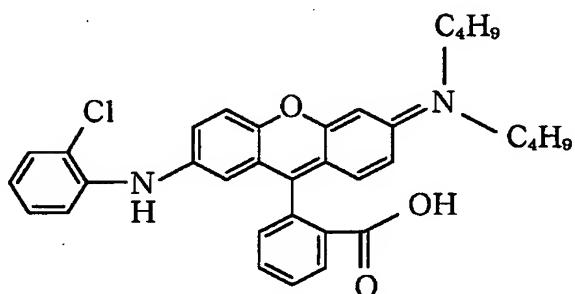
【0024】

ロイコ染料の具体例は以下に示すものが挙げられる。

<ロイコ染料α>

【0025】

【化6】



【0026】

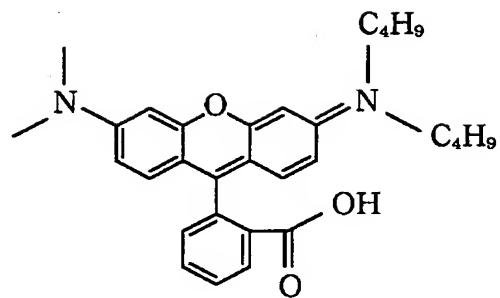
このロイコ染料はアルカリ処理すると消色することが知られている。

【0027】

<ロイコ染料β>

【0028】

【化7】



【0029】

次に本発明に用いられる溶媒について説明する。

本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素やハロゲン含有溶媒などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として含まれる。特に、本発明の組成物では水および水性溶媒をそれぞれまた共存させて使用することができる。水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

【0030】

本発明の消色インク中に含有される、刺激応答性のブロックポリマー、消色可能な色材、溶媒それぞれの含有量について説明する。

【0031】

ブロックポリマーは0.1wt%以上90wt%以下の割合で用いることができる。好ましくは1wt%以上70wt%以下で用いられる。さらに好ましくは1wt%以上30wt%以下で用いられる。0.1wt%未満の場合、その作用が十分発揮できない場合があり、90wt%を越える場合、その他の成分の特性を阻害することが多い。

【0032】

消色可能な色材については、0.1wt%以上90wt%以下の割合で用いることができる。好ましくは1wt%以上50wt%以下で用いられる。さらに好ましくは2wt%以上30wt%以下で用いられる。0.1wt%未満の場合、その作用が十分発揮できない場合があり、90wt%を越える場合、その他の成分の特性を阻害することが多い。

【0033】

溶媒については5wt%以上99wt%以下の割合で用いることができる。好ましくは10wt%以上90wt%以下で用いられる。さらに好ましくは30wt%以上90wt%以下で用いられる。5wt%未満の場合、その作用が十分発揮できない場合があり、99wt%を越える場合、その他の成分の特性を阻害することが多い。本発明の消色インクには前記した以外の適当な添加剤を含有させることを排除しない。

【0034】

本発明の消色可能インクは、刺激応答性を有するブロックポリマーを有しているため、消色可能色材が極めて安定に色を保持し、かつ一旦刺激に応答したときはスムーズに消色する。

【0035】

本発明の消色インクは水溶媒で好ましく形成されるため、好ましくインクジェット記録用インクとして使用することができる。

【0036】

次に本発明の第2の発明は、インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法において、前記消色インクを用いることを特徴とする画像形成方法である。すなわち本発明の消色インクを用いたインクジェット画像形成方法である。サーマル、ピエゾが代表的なインクジェット画像形成方法であるが、好ましくはインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する画像形成方法が用いられる。

【0037】

次に本発明の第3の発明である、インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成装置において、前記インクを用いたことを特徴とする画像形成装置について説明する。本発明のインクジェット用インクを用いるインクジェットプリンタとしては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

【0038】

以下このインクジェット記録装置について図1を参照して概略を説明する。

但し、図1はあくまでも構成の一例であり、本願発明を限定するものではない。

図1は、インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

【0039】

図1は、ヘッドを移動させて被記録媒体に記録をする場合を示した。図1において、製造装置の全体動作を制御するCPU50には、ヘッド70をXY方向に駆動するためのX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58がXモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を介して接続されている。CPUの指示に従い、Xモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を経て、このX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58が駆動され、ヘッド70の被記録媒体に対する位置が決定される。

【0040】

図1に示されるように、ヘッド70には、X方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58に加え、ヘッド駆動回路60が接続されており、CPU50がヘ

ッド駆動回路60を制御し、ヘッド70の駆動、即ちインクジェット用インクの吐出等を行う。さらに、CPU50には、ヘッドの位置を検出するためのXエンコーダ62およびYエンコーダ64が接続されており、ヘッド70の位置情報が入力される。また、プログラムメモリ66内に制御プログラムも入力される。CPU50は、この制御プログラムとXエンコーダ62およびYエンコーダ64の位置情報に基づいて、ヘッド70を移動させ、被記録媒体上の所望の位置にヘッドを配置してインクジェット用インクを吐出する。このようにして被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。また、複数のインクジェット用インクを装填可能な画像記録装置の場合、各インクジェット用インクに対して上記のような操作を所定回数行うことにより、被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。

【0041】

また、インクジェット用インクを吐出した後、必要に応じて、ヘッド70を、ヘッドに付着した余剰のインクを除去するための除去手段（図示せず）の配置された位置に移動し、ヘッド70をワイピング等して清浄化することも可能である。清浄化の具体的方法は、従来の方法をそのまま使用することができる。

【0042】

描画が終了したら、図示しない被記録媒体の搬送機構により、描画済みの被記録媒体を新たな被記録媒体に置き換える。

【0043】

なお、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態を修正または変形することが可能である。例えば、上記説明ではヘッド70をXY軸方向に移動させる例を示したが、ヘッド70は、X軸方向（またはY軸方向）のみに移動するようにし、被記録媒体をY軸方向（またはX軸方向）に移動させ、これらを連動させながら描画を行うものであってもよい。

【0044】

本発明は、インクジェット用インクの吐出を行わせるために利用されるエネルギーとして熱エネルギーを発生する手段（例えば電気熱変換体やレーザ光等）を備え、上記熱エネルギーによりインクジェット用インクを吐出させるヘッドが優れた効果をもたらす。かかる方式によれば描画の高精細化が達成できる。本発明

のインクジェット用インクを使用することにより、更に優れた描画を行うことができる。

【0045】

上記の熱エネルギーを発生する手段を備えた装置の代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体が保持され、流路に対応して配置されている電気熱変換体に、吐出情報に対応して核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも1つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一対一で対応した液体内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長および収縮により吐出用開口を介して液体を吐出させて、少なくとも1つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた吐出を行うことができる。

【0046】

ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組合せ構成（直線状液流路または直角液流路）の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基いた構成としても本発明の効果は有効である。すなわち、ヘッドの形態がどのようなものであっても、本発明によればインクジェット用イ

ンクの吐出を確実に効率よく行うことができる。

【0047】

さらに、本発明の画像形成装置で被記録媒体の最大幅に対応した長さを有するフルラインタイプのヘッドに対しても本発明は有効に適用できる。そのようなヘッドとしては、複数のヘッドの組合せによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個のヘッドとしての構成のいずれでもよい。

【0048】

加えて、シリアルタイプのものでも、装置本体に固定されたヘッド、または、装置本体に装着されることで装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプのヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

【0049】

さらに、本発明の装置は、液滴除去手段を更に有していてもよい。このような手段を付与した場合、更に優れた吐出効果を実現できる。

【0050】

また、本発明の装置の構成として、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定化できるので、好ましい。これらを具体的に挙げれば、ヘッドに対してのキャッピング手段、加圧または吸引手段、電気熱変換体またはこれとは別の加熱素子、または、これらの組み合わせを用いて加熱を行う予備加熱手段、インクの吐出とは別の、吐出を行なうための予備吐出手段などを挙げることができる。

【0051】

本発明に対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

本発明の装置では、インクジェット用インクの吐出ヘッドの各吐出口から吐出されるインクの量が、0.1ピコリットルから100ピコリットルの範囲であることが好ましい。

【0052】

次に本発明の第4の発明は、前記インクにより画像情報が記録された被記録媒

体である。樹脂、金属、紙等どのような被記録媒体でもよいが、前述してきたように紙媒体が好ましい。紙媒体に対して、ブロックポリマーが応答する刺激およびロイコ染料が消色する刺激を与えることで消色し、再利用可能となる。好ましくは、両者への刺激が協調していることであり、その場合、一つの刺激を与えたことで消色が行なわれる。

【0053】

また、本発明は例えば以上に説明したような被記録媒体を刺激により消色する画像消去方法を含み、この画像消去方法を搭載した画像消去装置を含む。例えば、熱によって消色を行なう装置であれば、複写機の定着部分に使用されるような熱ローラーを具備した装置である。

【0054】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】

実施例1

<刺激応答性ブロックポリマーの合成>

・モノマーの調製：

2-メトキシエチルビニルエーテル（以下MOVEと略す）および2-エトキシエチルビニルエーテル（以下EOVEと略す）は、2-クロロエチルビニルエーテルと、それぞれナトリウムメトキシドおよびナトリウムエトキシドとを、テトラブチルアンモニウムアイオダイド触媒を用い還流して合成した（H. J. Schneider, 米国特許第3, 062, 892号明細書（1962））。2-ビニロキシエチルメタクリレート（以下VEMと略す）はウィリアムソン反応により合成した。

【0056】

・MOVEとEOVEからなるABジブロックポリマーの合成：

ABジブロックポリマーの合成：

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下25

0°Cで加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、MOVE 12 mmol（ミリモル）、酢酸エチル 16 mmol（ミリモル）、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 mmol（ミリモル）、およびトルエン 11 mlを加え、系内温度が0°Cに達したところで25 wt %のエチルアルミニウムセスキノクロライド／トルエン溶液（エチルアルミニウムセスキノクロライド 0.2 mmol（ミリモル））を加え重合を開始し、ABブロックポリマーのA成分を合成した。

【0057】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いでB成分であるEOVE 12 mmol（ミリモル）を添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3 wt %のアンモニア／メタノール溶液を加えて行った。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6 Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させて目的物であるMOVE-b-EOVEジブロックポリマーを得た。化合物の同定には、NMRおよびGPCを用いて行い、いずれも満足のいくスペクトルを得ることができた（ $M_n = 2.5 \times 10^4$ 、 $M_n A / M_n B = \sim A \times 10^4 / B \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 1.3$ ）。

このポリマーは80°C以上で刺激に応答して包摶物を放出する特性がある。

【0058】

ロイコ染料αの粉体、上記ポリマーおよびジエチレングリコールをイオン交換水中に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。分散液を遠心分離機で処理し（20,000 rpm × 20分）、粗大粒子を除去して、顔料分散液を得た。

【0059】

上記顔料分散液に、水性溶剤、イオン交換水、および添加剤を適量加え、1μmのフィルターを通して加圧濾過し、下記の試料Aの組成からなるインクジェット用インクを調製した。（総量100重量部）この間適宜加熱、冷却した。

【0060】

【試料A】

ロイコ染料	2 重量部
MOVE - b - EOVE	5 重量部
(MOVE : EOVE = 1 : 1, M _w / M _n = 1. 3)	
ジエチレングリコール	10 重量部
イオン交換水	残部
計	100 重量部

このインクは2週間放置しても色が変わらなかった。

【0061】

これをインクジェットプリンター（キヤノン社製、BLC-800J）のインクタンクに充填し画像記録を行なったところ、きれいに印字できた。

これに水酸化ナトリウム0.1N水溶液を噴霧したのち、アイロンで80℃以上の熱かけたところ、印字はきれいに消色した。

【0062】

実施例2

前記実施例1のインクを調整した後、そのインクをpH9に調整した。このとき色はかわらなかった。これを実施例1と同様にインクジェット画像記録したところきれいに印字できた。これをさらにアイロンで80℃以上にしたところきれいに消色した。

【0063】

実施例3

実施例1で消色した被記録媒体である紙にインクジェットプリンター（BJC-800J）で印字したところきれいに印字できた。

【0064】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、各種プリンティングプロセスに使用することができる、消色可能な消色インクを提供することができる。

また、本発明は、インクジェット記録に好ましく利用されうる画像形成材料の消色インクを用いた画像形成方法およびそれに用いる画像形成装置を提供することができる。

【0065】

また、本発明は、本発明の消色インクで記録された画像を容易に消去できる画像消去方法およびそれに用いる画像消去装置を提供することができる。

また、本発明は、本発明の消色インクで記録された情報が記録された被記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

【符号の説明】

20 インクジェット装置

50 CPU

52 Xモータ駆動回路

54 Yモータ駆動回路

56 X方向駆動モータ

58 Y方向駆動モータ

60 ヘッド駆動回路

62 Xエンコーダ

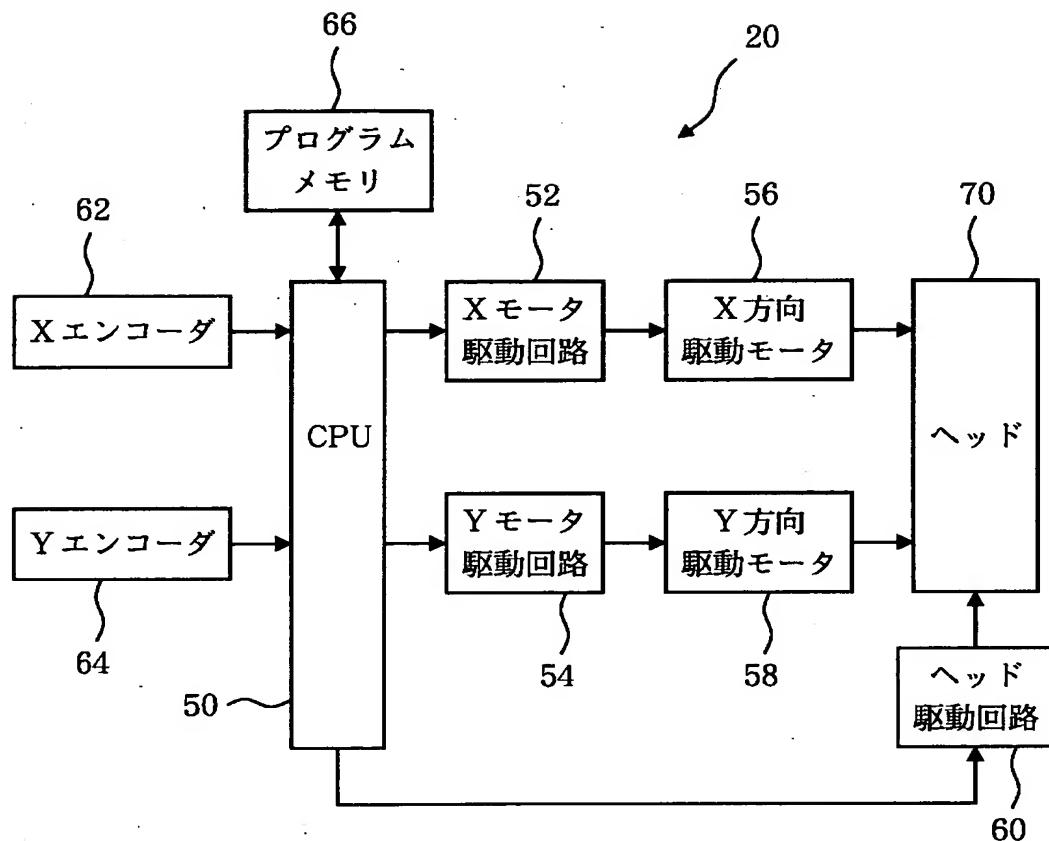
64 Yエンコーダ

66 プログラムメモリ

70 ヘッド

【書類名】図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種プリンティングプロセスに使用することができる、消色可能な消色インクおよびそれを用いたインクジェット画像形成方法を提供する。

【解決手段】 刺激応答性を有するブロックポリマー、消色可能色材及び溶媒を含有する消色インク。インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行うインクジェット画像形成方法において、前記インクが上記の消色インクを使用する画像形成方法。前記消色可能色材が固体粒状であるのが好ましい。前記刺激応答性は、熱応答性または溶剤応答性であるのが好ましい。前記消色可能色材がロイコ染料であるのが好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社